Über Hydroresorcinderivate.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Geoffrey Dodleston Hope

aus **Birkenhead** (England).

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Halle a. S.
Hofbuchdruckerei von C. A. Kaemmerer & Co.
1906.

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Volhard.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Ich führte diese Arbeit im chemischen Laboratorium des Geh. Reg.-Rats Prof. Dr. Volhard aus, und erlaube mir an dieser Stelle besonders Herrn Prof. Dr. Vorländer zu danken, der mich in liebenswürdigster Weise angeleitet hat.

Inhalt.

Theoretischer Teil 7

Experimenteller Teil 15

I. Darstellung einiger Derivate des Hydroresorcins 15

1. Anhydrid des Dimethylhydroresorcins . . . 15
2. Anhydrid des Monomethylhydroresorcins . . . 17
3. Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins 19
4. Methylester des Dimethylhydroresorcins . . . 20

II. Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Derivate des Hydroresorcins 20

1. Dimethylhydroresorcin 20
2. Anhydrid des Dimethylhydroresorcins . . . 22
3. Anhydrid des Monomethylhydroresorcins . . . 23
4. Dimethylpyrron 24

III. Angabe über die Darstellung und Analyse der Chlorwaserstoff-Verbindungen 25

IV. Über Methlen- bis -dimethylhydroresorcin . . 25

1. Einwirkung von Phosphortrichlorid 25
2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid . . . 26
3. Einwirkung von Jodwasserstoff und rotem Phosphor 27
4. Verhalten von Formaldehyd zu dem Anhydrid des Dimethylhydroresorcins 28

V. Schwefelhaltige Derivate des Dimethylhydroresorcins 28

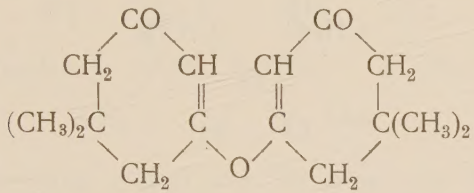
1. Anhydrid des Thionyldimethylhydroresorcins . . 29
2. Dimethylhydroresorcin-Sulfid 30
3. Anhydrid des Dimethylhydroresorcin-Sulfids . . 32
4. Verhalten des Thionyldimethylhydroresorcinanhydrids 34

Digitized by the Internet Archive
in 2026

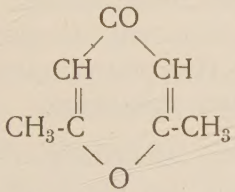
https://archive.org/details/IA41546024_0161

Theoretischer Teil.

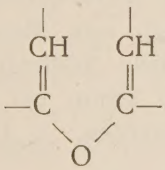
Das von Crossley[1]) erhaltene Anhydrid des Dimethylhydroresorcins hat die Formel:



Es ist leicht zu ersehen, dass die Anordnung des Kohlenstoffs und Sauerstoffs im Anhydrid der Formel des Dimethylpyrrons ähnelt:



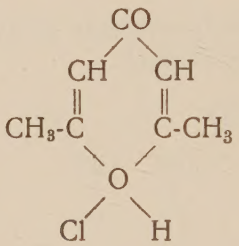
Beide Verbindungen enthalten die Gruppe



1) Journal of the Chemical Society (London) 83 110.

und bei beiden ist das Carbonyl mit dieser Gruppe, wenn auch in verschiedener Weise, verknüpft.

Collie und Tickle[1]) haben die Einwirkung zahlreicher Agentien auf Dimethylpyrron untersucht, und viele Anlagerungsprodukte dargestellt, in welchen man eine Verbindung des Sauerstoffs mit den Addenden vermutet, z. B. mit Chlorwasserstoff:



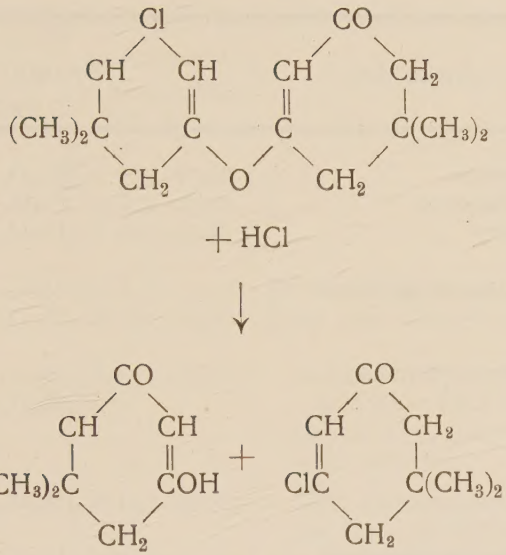
Die oben erwähnte Ähnlichkeit in den beiden Formeln legt die Frage nahe, welchen Einfluss Chlorwasserstoffgas auf das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins und nahestehender Verbindungen haben würde. Der erste Teil dieser Abhandlung befasst sich mit dieser Frage. Untersucht wurden verschiedene Hydroresorcinderivate, ihre Aldehydverbindungen und deren Anhydride.

Ich fand ein gutes Darstellungsverfahren für die Anhydride durch Einwirkung von Phosphorpentoxyd auf Hydroresorcine.

Meine Versuche mit Chlorwasserstoff ergaben, dass die Anhydride des Dimethyl- und Monomethyl-hydroresorcins den Chlorwasserstoff nicht addieren wie Dimethylpyrron, sondern dass sie sogar schon bei 0° C in Hydroresorcin und Chlorid gespalten werden. z. B.

---

1) Journal of the Chemical Society (London) 75. 710—717.



Die Reaktion gleicht der Spaltung von Essigsäure-Anhydrid mit Clorwasserstoff in Essigsäure und Acetylchlorid.

Keines der Anhydride der Aldehydverbindungen zeigt dieselbe Erscheinung. Sie verbinden sich, ohne gespalten zu werden, mit mehr oder weniger Chlorwasserstoff zu unbeständigen, durch Wasser zerlegbaren Hydrochloriden.

Die Menge Chlorwasserstoff, die angelagert wurde, liess kaum auf die Bildung bestimmter Hydrochloride schliessen, da einige ein, andere zwei, wieder andere drei Moleküle Chlorwasserstoff aufnahmen. In vielen Fällen liessen sich Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung nicht nachweisen.

Die Zahlen, welche den Prozentgehalt an gebundenem Chlorwasserstoff angeben, nähern sich, wie man aus der Tafel leicht ersehen kann, denen, welche nötig wären, um molekulare Anlagerungen von Chlorwasserstoff auszudrücken; aber die Versuchsanordnung ist oft nicht genau genug, um eine sichere Gewähr für eine bestimmte Formel zu bieten. Es zeigt sich als eine Eigentümlichkeit sämtlicher Formal-

	Substanz	Formel	Ref.
1	Dimethylhydroresorcin	$C_8H_{12}O_2$	Ann. **294**. 314
2	Monomethylhydroresorcin	$C_7H_{10}O_2$	Ann. **308**. 192
3	Phenylhydroresorcin	$C_{12}H_{12}O_2$	Ann. **294**. 302
4	Methylester des Dimethylhydroresorcins . . .	$C_9H_{18}O_2$	Ann. **322**. 253
5	Äthylester „ „ „	$C_{10}H_{20}O_2$	
6	Methylen- bis -dimethylhydroresorcin	$C_{17}H_{24}O_4$	Ann. **309**. 370
7	Acet- „ „ „	$C_{18}H_{26}O_4$	Volkholz Diss. Ha
8	Benzal- „ „ „	$C_{23}H_{28}O_4$	Ann. **309**. 379
9	Methylen- bis -phenylhydroresorcin	$C_{25}H_{26}O_4$	Ann. **309**. 371
10	Formalhydroorcin	$C_{15}H_{20}O_4$	A. **289**. 171 . **309**.
11	Methylen- bis -hydroresorcin	$C_{13}H_{16}O_4$	
12	Benzal- „ „	$C_{19}H_{20}H_4$	Ann. **309**. 375
13	Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins	$C_{17}H_{22}O_3$	Ann. **309**. 372
14	„ „ Acet „ „ „	$C_{18}H_{24}O_3$	Ann. **309**. 372
15	„ „ Benzal „ „ „	$C_{23}H_{26}O_3$	Ann. **309**. 379
16	„ „ Formal- bis -hydroresorcins	$C_{13}H_{14}O_3$	Ann. **309**. 359
17	„ „ Benzal „ „	$C_{19}H_{18}O_3$	Ann. **309**. 375
18	Dimethylhydroresorcylsäuremethyl	$C_{10}H_{11}O_4$	Ann. **294**. 300
19	Phenyldihydroresorcylester	$C_{15}H_{16}O_4$	B **27**. 2094
20	p Methoxyphenylhydroresorcin	$C_{13}H_{14}O_3$	Ann. **294**. 310
21	β phenyl γ acetylbuttersäure	$C_{12}H_{14}O_3$	Ann. **294**. 322
22	Dichlordimethylhydroresorcin	$C_8H_{10}Cl_2O_2$	Ann. **322**. 256
23	Monochlordimethylhydroresorcin	$C_8H_{11}ClO_2$	Ann. **322**. 246
24	Monobrom „ „	$C_8H_{11}BrO_2$	Ann. **322**. 248

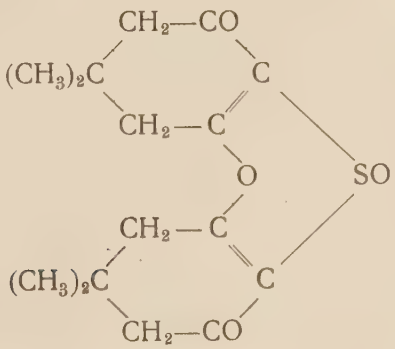
. P. °C	Gefunden Proz. H Cl bei −10°	bei 0° C	bei 100° C	Berechnet Prozent HCl	Bemerkungen.
45	—	{ 20,9 20,3	—	1 HCl=20,68	
26	22,4	16,5	—	1 HCl=22,46	
8-80	16,2	16,1	—	1 HCl=16,25	
—5	—	31,5	—	2 HCl=32,16	{ Diese Ester wurden klebrig und zersetzten
	—	28,7	—	2 HCl=30,29	{ sich zum Teil in Dimethylhydroresorcin.
37-8	{ 28,5 31,1	27,1	—	3 HCl=27,27	
39	—	—	—	—	Wird bei −10° C klebrig und verwandelt sich bei 0° C, zum Teil schon bei −10° C in ihr Anhydrid.
93	21,2	21,7	—	3 HCl=22,93	Das Produkt scheint aus einer Mischung von Säure und Anhydrid zu bestehen.
212	20,6	—	—	3 HCl=21,94	Wahrscheinlich z. T. in das Anhydrid verwandelt.
151	34,7	27,5	—	3 HCl=29,31	Bei 0° C wird die Substanz etwas klebrig und z. T. in ihr Anhydrid verwandelt.
1 - 2	31,8	29,1	—	3 HCl=31,43	
208	—	21,1	—	2 HCl=18,96	
171	29,9	28,5	0	3 HCl=28,55	
174	33,0	—	0	4 HCl=33,64	Wird bei 0° C klebrig.
200	—	—	—	—	Wird bei −10° C klebrig.
163	36,6	—	0	3 HCl=33,43	Beim Waschen z. T. in Säure verwandelt.
255	20,2	11,9	0	{ 1 HCl=11,04 2 HCl=19,89	Wird bei 0° klebrig.
102	—	16,6	—	1 HCl=15,56	Wird klebrig.
	—	—	—	—	Wird klebrig.
185	13,0	14,5	—	1 HCl=14.34	
84	3,2	—	—	—	
112	0	0	0		Es wird kein HCl aufgenommen.
161	10,0	8,9	—	1 HCl=17,29	
175	11,0	8,1	—	1 HCl=14,2	

dehydverbindungen, dass sie drei Moleküle Chlorwasserstoff anlagern. Bei niedriger Temperatur addieren Hydroresorcine zweifellos ein Molekül Chlorwasserstoff, z. B. Dimethylhydroresorcin, Monomethylhydroresorcin u. a. Die Äthyl- und Methyl-Ester des Dimethylhydroresorcins addieren zwei Moleküle Chlorwasserstoff. Alle Anhydride der Aldehydverbindungen gehen bei 100° C keine Verbindungen mit Chlorwasserstoff ein. Dichlordimethylhydroresorcin lagert sogar bei niedriger Temperatur keine Salzsäure an. Einige Aldehydverbindungen werden beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in ihr Anhydrid verwandelt. Das Anhydrid des Formalhydroresorcins wird beim Waschem mit Wasser in die Säure, von der es sich ableitet, zurückgeführt. Monochlor- und Monobrom-dimethylhydroresorcin scheinen kaum ein Molekül Chlorwasserstoff anzulagern. Einige Versuche mit Bromwasserstoff zeigen, dass es sich ähnlich verhält wie Chlorwasserstoff. Ich fand, dass das Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins bei 0° C 49 % Bromwasserstoff addiert (47 % gleich 3 Mols HBr). Methylen- bis -dimethylhydroresorcin selbst addiert bei —10° C 46,2 % Bromwasserstoff (45,4 % gleich 3 Mols HBr).

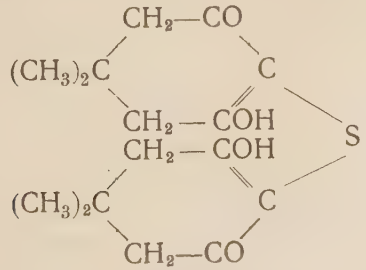
In dem zweiten Teil dieser Schrift werden einige Untersuchungen beschrieben, die ausgeführt wurden, um Dimethylhydroresorcin und Methylen- bis -dimethylhydroresorcin als Säuren zu charakterisieren. Dimethylhydroresorcin bildet, wie schon Crossley gezeigt hat, ein Chlorid, wenn Posphortrichlorid auf seine Chloroformlösung einwirkt. Ähnliche Verbindungen suchte ich durch Einwirkung von Phosphortrichlorid und Phosphorpentachlorid auf Methylen- bis -dimethylhydroresorcin zu erhalten. Diese Versuche hatten jedoch nur den Erfolg, dass die Methylenverbindungen in Anhydride übergingen oder weitgehend zersetzt wurden.

Der letzte Teil dieser Abhandlung befasst sich mit der Untersuchung einiger schwefelhaltiger Verbindungen, die ich aus Dimethylhydroresorcin erhielt, als ich Thionylchlorid darauf einwirkenliess. Ich hegte die Erwartung, durch Ein-

wirkung von Thionylchlorid auf Dimethylhydroresorcin entweder sein Anhydrid oder Chlorid zu erhalten. Eine Reaktion trat leicht in verdünnter Chloroformlösung ein. Als Endergebnisse erhielt ich zwei neue Körper, von denen der eine in Sodalösung sehr leicht, der andere unlöslich war. Der erste schied sich aus Alkohol in gelben Krystallen ab, der zweite war weiss. Beide enthielten Schwefel und bei näherer Untersuchung zeigte sich, dass der erste die Zusammensetzung $C_{16}H_{20}O_4S$ hatte. Thionylchlorid verbindet wahrscheinlich zwei Moleküle Dimethylhydroresorcin durch die $=SO$ Gruppe unter Austritt von zwei Molekülen Chlorwasserstoff.

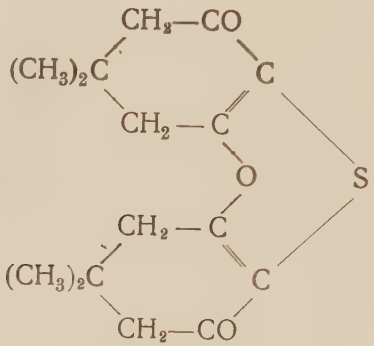


Der zweite Körper bot der Untersuchung mehr Schwierigkeiten, ist aber wahrscheinlich ein Sulfid von der Formel:



Eine ähnliche Verbindung scheint Acetessigester[1]) (auch eine β Ketoverbindung) bei der Einwirkung von Thionylchlorid zu bilden.

Ein gelbes Anhydrid entsteht aus dem weissen Sulfid beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid oder überschüssigem Thionylchlorid:



Experimenteller Teil.

I. Darstellung einiger Derivate des Hydroresorcins.

Das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins.

Dies Anhydrid hat schon Crossley[1]) als Nebenprodukt bei der Darstellung des Chlorids des Dimethylhydroresorcins erhalten durch Einwirken von Phosphortrichlorid auf Dimethylhydroresorcin in Choroformlösung. Bei der Destillation des Rohprodukts unter vermindertem Druck geht das Chlorid über, und ein kleiner Rest, das Anhydrid, erstarrt beim Erkalten in dem Kölbchen.

Die Ausbeute ist hierbei sehr gering, und ich versuchte deshalb, das Anhydrid auf anderem Wege darzustellen. Ich liess zu diesem Zweck einwirken:

1. Konzentrierte Schwefelsäure auf Dimethylhydroresorcin,
2. das Chlorid des Dimethylhydroresorcins auf das Natriumsalz desselben.
   a) ohne Lösungmittel,
   b) in Benzollösung,
   c) in Alkohollösung,
   d) in Toluollösung,
3. Phosphorpentoxyd auf Dimethylhydroresorcin ohne Lösungsmittel,
4. Thionylchlorid auf Dimethylhydroresorcin,
5. Oxalsäure (wasserfrei) auf Dimethylhydroresorcin,

1) Journal of the Chemical Society (London) 83. 110.

6. Phosphorpentoxyd auf Dimethylhydroresorcin in Chloroformlösung.

Ich erhielt folgende Resultate:

1. Durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen von 5 g Dimethylhydroresorcin mit 50 cc rauchender Schwefelsäure (8% SO_3) gewann ich unverändertes Dimethylhydroresorcin.

2. Einwirkung von dem Chlorid des Dimethylhydroresorcins auf das Natriumsalz des Dimethylhydroresorcins ohne und mit Lösungsmittel ergab kein Anhydrid. Ähnliche negative Resultate hat Crossley[1]) gehabt. Bei allen diesen Versuchen zeigte sich eine charakteristische hellrote Färbung. Diese rote Farbe erscheint öfters beim Arbeiten mit Dimethylhydroresorcin. Die Ursache ist noch nicht aufgeklärt. Die Färbung wird durch das Natriumsalz einer Farbsäure hervorgerufen, denn die Farbe kommt erst beim Neutralisieren mit Soda zum Vorschein.

4. Durch Einwirken von Thionylchlorid auf Dimethylhydroresorcin erhielt ich drei neue schwefelhaltige Substanzen, welche später (S. 28) beschrieben werden. Das gesuchte Anhydrid wird dabei nicht gebildet.

5. Beim Erhitzen von wasserfreier Oxalsäure mit Dimethylhydroresorcin fand ich ein Kondensationsprodukt der beiden Agentien.

6. Nur wenn ich Phosphorpentoxyd auf Dimethylhydroresorcin in Chloroform einwirken liess, gewann ich das gesuchte Crossley'sche Anhydrid in zufriedenstellender Menge. Daher benutzte ich diesen Weg zur Darstellung des Anhydrids des Dimethylhydroresorcins.

1. Darstellung des Anhydrids des Dimethylhydroresorcins.

Eine Lösung von 8 g Dimethylhydroresorcin in 50 cc Chloroform wurde in einem Erlenmeyer Kölbchen mit Kühler auf dem Wasserbade erhitzt. Von Zeit zu Zeit setzt man kleine Mengen Phosphorpentoxyd aus einem Wägegläschen hinzu; im Laufe einer halben Stunde 16 g (1 mol. : 1 mol.).

1) Journal of the Chemical Society (London) 83. 110.

Es bildet sich eine gallertartige Masse von Metaphosphorsäure und Dimethylhydroresorcin am Boden der Flasche. Man erhitzt noch eine Stunde, giesst dann die Choroformlösung von der gallertartigen Masse ab und destilliert das Chloroform ab. Ein Öl bleibt in dem Destillierkölbchen zurück, das sich im Exsikkator nicht verändert. Dieses Öl wird in Äther gelöst und in einem Scheidetrichter mit verdünnter Sodalösung geschüttelt. Dann lässt man den Äther abdunsten. Zum gallertartigen Rückstand in dem Kölbchen fügt man unter gleichseitigem Kühlen etwas Äther und eine Lösung von festem Natriumhydrat in Wasser. Die ätherische Lösung wird von der alkalischen wässerigen Lösung getrennt, mit Wasser ausgewaschen, und den Äther abgedunstet.

Auf diese Weise gewinnt man aus beiden Ätherlösungen das Anhydrid, und zwar den grösseren Teil aus der abgegossenen Chloroformlösung. Die Ausbeute beträgt ungefähr 2 bis 2.5 g. Die alkalischen Reste ergaben beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure 3 g unveränderten Dimethylhydroresorcins.

Das Anhydrid schmilzt bei 99—99,5 °C, ist in Natronlauge und Sodalösung unlöslich und gibt mit Ferrichlorid keine Färbung. Beim Kochen mit Wasser schmilzt es zu kleinen Öltropfen zusammen und krystallisiert beim Erkalten in Nädelchen aus.

2. Darstellung des Anhydrids des Monomethylhydroresorcins.

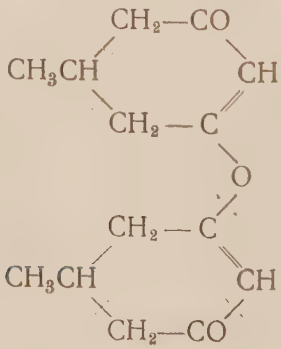
Man stellt Monomethylhydroresorcin nach der Vorschrift von Vorländer und Schilling[1]) dar. Es ist hier zu bemerken, dass man durch zehn Minuten langes Kochen des Salzes der Monomethylhydroresorcylsäure nach vierzehntägigem Stehen in der Kälte eine bessere Ausbeute bekommt, als wenn man die Verseifung allein in der Kälte durchführt.

Monomethylhydroresorcin ist viel leichter in Wasser löslich als Dimethylhydroresorcin. Zum Ausziehen des Monomethylhydroresorcins aus der wässerigen Lösung benützte

1) Liebig's Annalen **308.** 192.

ich Essigester an Stelle von Äther und selbst dann konnte ich nur durch oft wiederholtes Ausschütteln eine gute Ausbeute bekommen. Die Darstellung des bisher unbekannten Anhydrids des Monomethylhydroresorcins gleicht der des Anhydrids des Dimethylhydroresorcins (siehe oben S. 16). Man löst 5 g Monomethylhhydroresorcin in 30—50 cc Chloroform. Während die Lösung auf dem Wasserbade erhitzt wird, fügt man 10 g Phosphorpentoxyd allmählich hinzu. Auch hier setzt sich eine gallertartige Masse am Boden des Kolbens fest. Man erhitzt noch eine Stunde lang, giesst das Chloroform ab, wäscht mit Sodalösung und Wasser, trennt mit dem Scheidetrichter und destilliert schliesslich das Chloroform ab. Man verfährt in ähnlicher Weise mit dem Rest in dem Kölbchen.

Man bekommt eine Gesamtausbeute von 1 g des Anhydrids. Durch Ansäuern der alkalischen Reste mit verdünnter Salzsäure gewinnt man einen grossen Teil des Monomethylhydroresorcins zurück. Das Anhydrid lässt sich am besten aus einer Mischung von Chloroform und Äther umkrystallisieren und bildet dann weisse Nadeln, die in Soda und Natronlauge unlöslich sind. Es schmilzt bei 133° C, wird hierbei etwas dunkel und bildet eine kleine Menge rotgefärbten Sublimats. Es gibt mit Ferrichlorid keine Färbung. Seiner Ähnlichkeit mit dem Anhydrid des Dimethylhydroresorcins und seiner Anhydridnatur gemäss entspricht dieser Substanz wahrscheinlich die Formel:



Analyse:

0·1700 g gaben·4486 g CO_2
·1187 g H_2O

	berechnet:	gefunden:
% C	71·79	71·96
H	7·69	7·75
Mol. gew.	234	242

3. Darstellung des Anhydrids des Methylen- bis -methylhydroresorcins.

Ich habe dieses Anhydrid in derselben Weise dargestellt wie Vorländer und Kalkow[1]) das Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins erhalten haben.

2 g Methylen- bis -methylhydroresorcin[2]) wurden mit 20 cc rauchender Schwefelsäure in einem Erlemeyer Kölbchen auf dem Wasserbad vier bis fünf Stunden lang erhitzt. Der Kolben war mit einem Kork, durch den ein Calciumchlorid-Rohr ging, verschlossen, um den Inhalt vor Feuchtigkeit zu schützen. Nach dem Erkalten giesst man die braune Flüssigkeit, vorsichtig auf fein zerteiltes Eis in einer grossen Prozellanschale. Ein käsiger weisser Niederschlag bildet sich. Dann fügt man festes kohlensaures Natrium hinzu, um die Schwefelsäure zu neutralisieren und unverändertes Methlen- bis -methylhydroresorcin zu lösen. Nun filtriert man den noch vorhandenen Niederschlag ab. Wenn man schwach ansäuert, gibt das Filtrat einen Niederschlag von unverändertem Methylen- bis -methylhydroresorcin. Das Anhydrid lässt sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren und bildet dann schöne weisse Nadeln, die bei 180 °C unter Zersetzung schmelzen. Es ist in Sodalösung unlöslich und gibt mit Ferrichlorid keine Färbung.

---

1) Liebigs Annalen **309.** 372.
2) Knoevenagel Ann. **289.** 171. Vorländer v. Kalkow Ann. **309.** 370.

4. Darstellung des Methylesters, des Dimethylhydroresorcins.

Diesen Ester hatten schon Vorländer und Kohlman[1]) dargestellt durch Kochen von Dimethylhydroresorcin in Methylalkohollösung bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure.

Ich erhielt eine gute Ausbeute mittels Dimethylsulfat.

Man löst 5 g Dimethylhydroresorcin in einer Lösung von 3 g Na OH in 25 cc Wasser und fügt 9 g Dimethylsulfat hinzu. Man erhitzt dann den Kolben drei bis vier Stunden lang auf dem Wasserbade. Man hat zu beachten, dass die Flüssigkeit stets alkalisch bleibt, weil sich sonst Krystalle von Dimethylhydroresorcin abscheiden. Nach dem Erkalten schüttelt man die Flüssigkeit mit Äther aus, wäscht die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge und Wasser und dunstet schliesslich den Äther ab. Ein gelbes Öl bleibt zurück, dass beim Destillieren bei ungefähr 130° C unter vermindertem Druck (15 mm) übergeht. Das so erhaltene farblose Öl erstarrt zwischen 0° und 5° C.

II. Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Derivate des Hydroresorcins.

1. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Dimethylhydroresorcin bei 0° C.

a) Zuerst leitete ich einen Strom von Chlorwasserstoff, den ich mittelst Phosphorpentoxyd und Schwefelsäure getrocknet hatte, über etwas fein gepulvertes Dimethylhydroresorcin.

Beim Überleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas benutzte ich auch bei späteren Versuchen ein weites Reagensrohr, das mit einem zwiefach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wurde. Durch das eine Loch leitete ein Gasrohr das trockene Gas beinahe bis zur Fläche des Pulvers, während ein kürzeres Rohr durch das zweite Loch das überschüssige Gas fortführte. Dieses zweite Rohr war mit

1) Liebig's Annalen **322.** 253.

einem Calciumchloridrohr, verbunden um den Eintritt von feuchter Luft zu hindern. Das ganze Rohr wurde mit Eiswasser gekühlt. Drei bis vier Stunden lang wurde das Pulver der Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas überlassen und von Zeit zu Zeit mit einem trockenen Glasstabe umgerührt. Alsdann wurde es in ein mit etwas Wasser gefülltes und so gewogenes Wägegläschen geschüttet. Nun wurde es noch einmal gewogen und so das Gewicht des Pulvers mit dem darin enthaltenen Chlorwasserstoff bestimmt. Der Gesamtinhalt des Wägegläschens wurde alsdann auf ein Filter gebracht und so lange mit Wasser ausgewaschen, bis der Rückstand vollkommen HCl frei war; das Filtrat in einem Messkolben gesammelt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Die Menge des anfgenommenen Chlorwasserstoffes lässt sich durch Titration des Filtrats mit Silbernitrat und Rhodanammonium ermitteln.

Zwei Versuche ergaben, dass:

1. 20·3%
2. 20·9%

des Gesamtgewichts aus Chlorwasserstoff bestanden. Der Prozentgehalt des Chlorwasserstoffs in dem Monohydrochloride des Dimethylhydroresorcins ($C_8 H_{12} O_2 + HCl$) beträgt der Theorie nach 20·68.

Man kann das Filtrat nicht mit Barytwasser titrieren, weil sich erhebliche Mengen von Dimethylhydroresorcin in dem Waschwasser lösen. Dimethylhydroresorcin ist, in geringem Masse, in Wasser löslich,[1]) in verdünnter Salzsäure aber ganz erheblich.[2]) Alle Hydroresorcinverbindungen, mit denen ich arbeitete, zeigen diese Löslichkeit in grösserem oder geringerem Masse.

---

1) Nach Curt Ihle (Diss. Halle 1902) lösen bei 19° C 100 cc Wasser 0.401 g Dimethylhydroresorcin. Ich fand, dass bei 25° C 100 cc Wasser 0.484 g lösten.

2) Bei 24° C lösen 100 cc 3.8 Normal-Salzsäurelösung 1.6 g Dimethylhydroresorcin.

b) Trockenes Chlorwasserstoffgas schlägt aus einer Lösung des Dimethylhydroresorcins in Eisessig bei ungefähr 10° C allmählich Krystalle nieder. Diese Krystalle presst man auf einem Tonteller in der Kälte aus und stellt sie einige Minuten in dem Exsikkator, um sie von der Essigsäure zu befreien. Alsdann werden sie in ein Wägegläschen getan, das vorher mit etwas Wasser gefüllt und so gewogen war. Nun wird wiederum gewogen. Der Gesamtinhalt des Wägegläschens wird nun mit Alkohol und Wasser aufgelöst und sein Säuregehalt mit Barytwasser titriert. Bestünden die gefundenen Krystalle aus dem Hydrochlorid des Dimethylhydroresorcins, so würde dem Säuregehalt der Lösung eine Normallösung von 1·309 cc Barytwasser entsprechen. Ich fand 1·303 cc. Die gefundene Substanz ist das Monohydrochlorid des Dimethylhydroresorcins.

c) Führt man einen trockenen Strom Chlorwasserstoff durch eine Lösung von Dimethylhydroresorcin in Chloroform, so bilden sich sehr charakteristische Krystalle des Hydrochlorids des Dimethylhydroresorcins, die aus Rhombischen Blättchen zu bestehen scheinen. Die Zusammensetzung dieser Krystalle wurden gleichfalls durch Titration festgestellt.

2. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoff auf das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins.

Beim Überleiten eines trockenen Stromes von Chlorwasserstoff bei 0° C über das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins (siehe oben S. 16) wurde das Pulver allmählich klebrig und gelblich gefärbt und roch pfefferminzartig. Dieser Geruch erinnert an den des Crossleyschen Chlorids[1]) des Dimethylhydroresorcins.

Um dieses Verhalten näher zu untersuchen, wiederholte ich den Versuch mit 2·5 g des Anhydrids. Ich liess das Chlorwasserstoffgas sehr lange einwirken, bis das Ganze klebrig geworden war und fügte dann Sodalösung hinzu. Die klebrige ungelöste Masse löste ich in Äther und wusch

1) Journal of the Chemical Society (London) 83. 110.

die Ätherlösung einigemal mit verdünnter Sodalösung aus. Dann liess ich den Äther abdunsten und destillierte das zurückbleibende Öl unter vermindertem Drucke (45 mm) bei einer Temperatur von ungefähr 105° C. Auf diese Weise erhielt ich 1·15 g farbloses Öl. Dies war das Crossleysche Chlorid. Ein kleiner Rest, wahrscheinlich unverändertes Anhydrid, erstarrte beim kühlen in der Destillierflasche. Die Sodalösung, die ich beim Waschen benutzte, wurde durch Durchsaugen von Luft von Äther befreit und mit Salzsäure schwach angesäuert, bis sie auf Methylorange reagierte. Hierbei fiel ein Niederschlag aus, der filtriert und getrocknet wurde. Er wog ·73 g und zeigte alle Eigenschaften des Dimethylhydroresorcins. Das Filtrat hiervon gab, als ich etwas Fomaldehyd hinzufügte, einen kleinen Niederschlag von Methylen- bis Dimethylhydroresorcin. Aus diesem Verhalten sehen wir, dass das Anhydrid durch Chlorwasserstoff in das Dimethylhydroresorcinchlorid und Dimethylhydroresorcin gespalten worden ist. Bei diesem Versuche wurden von dem Dimethylhydroresorcin 87·2% und von dem Chlorid 75·9% wieder gewonnen. Kleine Mengen des Anhydrids blieben wahrscheinlich unverändert.

3. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf das Anhydrid des Monomethylhydroresorcins.

Leitet man Chlorwasserstoffgas bei 0° C über das Anhydrid des Monomethylhydroresorcins, so verhält es sich ähnlich wie das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins. Die weisse Masse wird nach drei- bis vierstündigem Überleiten des Gases klebrig und gelb. Man behandelt sie in derselben Weise wie es beim Anhydrid des Dimethylhydroresorcin angegeben wurde. Aus der ätherischen Lösung erhält man einige Tropfen farblosen Öls, das die Augen heftig angreift und Chlor enthält. Es ist wahrscheinlich das Chlorid des Monomethylhydroresorcins. Ich erhielt aber nicht genug, um weitere Untersuchungen damit ausführen zu können. Aus der Sodalösung gewann ich durch Ansäuern

mit Salzsäure und Ausschütteln mit Äther Monomethylhydroresorcin zurück, dessen Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisieren bei 125—6° C lag und das mit Ferrichlorid eine rote Färbung gab.

4. Einwirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas auf Dimethylpyrron.

Colley und Tickle[1]) haben gefunden, dass Chlorwasserstoff sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Dimethylpyrron verbindet. Diese Verbindung ist sogar in konzentrierter Salzsäure beständig, verdünnt man sie aber, so zersetzt sie sich in Dimethylpyrron und Salzsäure. Es findet also bei gewöhnlicher Temperatur keine Spaltung der Moleküle durch H Cl statt. Um zu erfahren, ob eine solche in der Hitze stattfände, machte ich folgende Versuche.

a) Ich stellte zuerst das Hydrochlorid bei gewöhnlicher Temperatur dar, und zwar durch Überleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas über gepulvertes Dimethylpyrron in einem Claisen'schen Fraktionskolben. Zuerst bildete sich das feste Hydrochlorid, aber allmählich bei Gegenwart von überschüssigem HCl wurde die ganze Masse flüssig.

Ich leitete dann noch Chlorwasserstoffgas über diese Flüssigkeit bei 100° C und bei gewöhnlichem Druck. Die Flüssigkeit verlor bei dieser Temperatur den Chlorwasserstoff und wurde fest, aber keine Spaltung war zu bemerken.

b) Dasselbe Verfahren bei einem Druck von 10 mm angewandt ergab dasselbe Resultat.

c) Ich leitete Chlorwasserstoffgas über das flüssige Hydrochlorid bei einer Temperatur von 250° C (Schwefelsäurebad) und 10 mm Druck. Die Substanz wurde allmählich dunkel und verkohlte schliesslich vollständig. Ein Teil aber destillierte als unverändertes Dimethylpyrron über.

1) Journal of the Chemical Society (London) 75. 710—717.

d) Wurde das flüssige Hydrochlorid im Bombenrohr sechs Stunden bei 100° C erhitzt, so erhielt ich eine dunkele schwerflüssige Masse, die wahrscheinlich aus unverändertem Hydrochlorid und ihren Zersetzungsprodukten bestand.

III. Angabe über die Darstellung und Analyse der Chlorwasserstoffverbindungen.

Diese Versuche, deren Resultate in Form der Tafel (siehe oben Theoretischer Teil S. 10 und 11) kurz aufgezeichnet sind, wurden in folgender Weise ausgeführt. Das trockene Chlorwasserstoffgas strich über die Substanz, die sich in einem weiten Reagensrohr befand. Die Substanz wurde der Einwirkung des Gases drei bis vier Stunden lang überlassen. Von Zeit zu Zeit wurde sie umgeschüttelt und wenn sie sich zusammengeballt hatte, wieder gepulvert. Die Temperatur bei der das Gas übergeleitet wurde, betrug bei den meisten Versuchen — 10° C oder 0° C. Bei einigen 100° C. Hierauf wurde das Pulver in ähnlicher Weise gewogen und sein Chlorwasserstoffgehalt titriert wie beim Dimethylhydroresorcin (siehe oben S. 21). In einigen Fällen wird das Pulver klebrig und ölig. Es lässt sich dann nicht so bequem titrieren und ich habe nur festgestellt, ob überhaupt eine Spaltung der Substanz stattgefunden hatte. Zu diesem Zweck fügte ich Wasser hinzu. Alsdann wurde die ölige Substanz gewöhnlich sofort weiss und fest. Nun filtrierte ich und untersuchte ihren Schmelzpunkt (bei einigen nach einmaligem umkrystallisieren), ihre Wirkung auf Soda und Ferrichlorid, und prüfte auf die Gegenwart von Halogenen.

IV. Über Methylen- bis -dimethylhydroresorcin.

1. Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Methylen- bis -dimethylhydroresorcin.

Zu 7,5 g Methylen- bis -dimethylhydroresorcin und 30 cc Chloroform in einem Erlenmeyer Kölbchen wurden allmählich

5 g Phosphortrichlorid gegeben. Das mit Rückflusskühler versehene Kölbchen wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis kein Chlorwasserstoffgas mehr entwich. Eine kleine Menge klebriger Substanz setzte sich am Boden des Kölbchens fest. Der Hauptteil des Chloroforms wurde dann abdestilliert und etwas Eis und Wasser in das Kölbchen getan. Dann wurde Äther zugegeben und diese Lösung in einem Scheidetrichter mit Natriumkarbonat gewaschen. Die Sodalösung wurde alsdann abgelassen und der Äther abdestilliert. Weisse Krystalle blieben zurück, die bei 170° C schmolzen, in Soda unlöslich waren, und keine Färbung mit Ferrichlorid gaben. Bei der Probe mit Kupferoxyd war nur eine Spur von Halogen zu bemerken. Nach einmaligem Umkrystallisieren erwies sich diese Substanz als das Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins. Beim Ansäuern mit Salzsäure gab die Sodalösung einen weissen Niederschlag. Diese zeigte beim einmaligen Umkrystallisieren aus Alkohol alle Eigenschaften des unveränderten Methylen- bis -dimethylhydroresorcins. Chlorhaltige Abkömmlinge wurden nicht gebildet.

2. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Methylen- bis -dimethylhydroresorcin.

4,5 g Methylen- bis -dimethylhydroresorcin in 30 cc Chloroform wurde in einem kleinen Destillier-Kölbchen mit einer Lösung von 7,0 g Phosphorpentachlorid in 30 cc Chloroform gemischt. Die Flüssigkeit erwärmt sich unter heftiger Chlorwasserstoff-Entwickelung.

Allmählich wurde die Flüssigkeit dunkelbraun. Sie wurde eine Stunde lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, bis die Hauptmenge des Chlorwasserstoffes entfernt zu sein schien. Dann wurde der grössere Teil des Chloroforms abdestilliert, die Flasche in Eiswasser gekühlt und Eis und Wasser zugegeben. Ein gelbes Öl schied sich ab. Das ganze wurde mit Äther geschüttelt, die ätherische Flüssigkeit mittels Scheidetrichter getrennt, mit Soda gewaschen (wobei die Sodalösung gelb gefärbt wird)

und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende rotbraune Öl wurde unter vermindertem Druck der Destillation unterworfen, aber selbst bei mehr als 200° C destillierte nichts über und bei höherer Temperatur verkohlte das Öl in dem Destillierkolben.

Ich stellte dieses Öl noch einmal dar und versuchte es zu spalten. Mittelst Natriumkarbonat, auf dem Wasserbade erhitzt, blieb es unverändert aber nach zehnstündigem Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge, abdunsten des Alkohols und ansäuern mit Salzsäure gewann ich einen kleinen Niederschlag, der wahrscheinlich aus Methylen- bis -dimethylhydroresorcin bestand. Da ich eine sehr geringe Menge von diesem dunkeln schmutzigen Pulver erhielt, konnte ich es nur einmal umkrystallisieren. Sein Schmelzpunkt lag bei etwa 184° C.

3. Einwirkung von Jodwasserstoff und rotem Phosphor auf Methylen- bis -dimethylhydroresorcin.

4 g Methylen- bis -dimethylhydroresorcin und 100 cc Eisessig wird in einem Erlemeyer Kölbchen mit 0,5 g rotem Phosphor und 10 cc Jodwasserstoff (Sp.-Gew. = 1,7) auf einem Sandbade mit Rückflusskühler zwei Tage lang erhitzt. Filtriert man die Flüssigkeit von Phosphor ab und gibt Wasser hinzu, so erhält man einen weisslichen Niederschlag, der sich unter Hinterlassung von etwas grauem Rückstand in Soda löst.

Dieser Rückstand wird abfiltriert. Es lässt sich leicht umkrystallisieren und schmilzt bei 170—71° C und zeigt auch die anderen Eigenschaften des Anhydrids des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins. Säuert man das Filtrat mit Salzsäure an, so erhält man eine grosse Menge unveränderten Methylen- bis -dimethylhydroresorcins als weissen Niederschlag (S. P. 186—87).

4. Verhalten von Formaldehyd zu dem Anhydrid des Dimethylhydroresorcins.

Da ich einen Weg gefunden hatte, auf dem man das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins in guter Ausbeute erhalten konnte, so versuchte ich das Anhydrid des Methylen- bis -dimethylhydroresorcins durch Einwirkung von Formaldehyd auf das Anhydrid des Dimethylhydroresorcins darzustellen. 1 g des Anhydrids wurde in Alkohol gelöst, mit einer wässrigen Lösung von Formaldehyd versetzt und stehen gelassen. Als Wasser hinzugefügt wurde, schied sich ein weisser Niederschlag aus, der sich als das unveränderte Anhydrid des Dimethylhydroresorcins erwies. Sein Schmelzpunkt war 99° C.

Die Fähigkeit des Dimethylhydroresorcins, sich so durchaus leicht mit Formaldehyd und anderen Aldehyden zu condensieren, kommt demnach nur dem freien Hydroresorcin, aber nicht dessen Anhydrid, zu. Auch der Ester reagiert nicht mit Aldehyden.

V. Schwefelhaltige Derivate des Dimethylhydroresorcins.

Einwirken von Thionylchlorid auf Dimethylhydroresorcin.

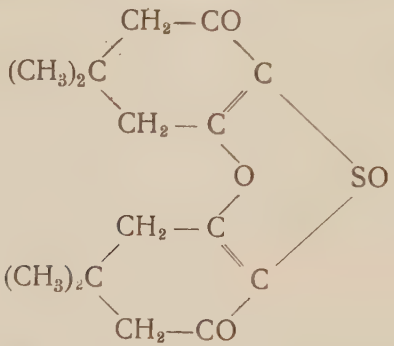
Durch blosses Zusammenbringen beider ohne Lösungsmittel konnte kein bestimmtes Kondensationsprudukt erzielt werden.

1 g Dimethylhydroresorcin wurde mit 3 g Thionylchlorid in einem weiten Reagensrohr mit langem Kühler fünf Minuten lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich sofort eine dunkelbraune Flüssigkeit. Im Vacuumexsikkator blieb nach dem Verdunsten des überschüssigen Thionylchlorids ein dunkelbraunes Öl zurück, das nicht fest wurde und sich nicht umkrystallisieren liess.

1. Anhydrid des Thionyldimethylhydroresorcins.

Unter Anwendung von Chloroform als Lösungsmittel erhielt ich zwei schwefelhaltige Substanzen. 10 g Dimethylhydroresorcin wurden in 100 cc trockenen Chloroforms durch Erwärmen in einem Kolben mit aufrechtem Kühlrohr gelöst. Zu der abgekühlten Lösung wurde alsdann 8,5 g Thionylchlorid hinzugetan. Nun erhitzt man den Kolben auf dem Wasserbade zum Sieden. Aus der Lösung, die sich nach dem Eintragen des Thionylchlorids gelb färbt, scheidet sich nach fünf Minuten langem Erhitzen ein dicker Brei von dem Hydrochlorid des Dimethylhydroresorcins in charakteristischen rhombischen Plättchen ab (siehe oben S. 22 c). Bei weiterem Erhitzen gehen diese Kryställchen allmählich in Lösung. Nach dreissig Minuten kühlt man den Kolben in kaltem Wasser und fügt zu der dunkelgelben klaren Lösung Wasser hinzu. Dies zersetzt das noch unveränderte Thionylchlorid. Die Chloroformlösung wird dann mittels Scheidetrichter getrennt und wiederholt mit kleinen Mengen verdünnter Sodalösung ausgewaschen. Schliesslich destilliert man die Hauptmenge des Chloroforms ab und giesst die Lösung in eine Krystallisationsschale, wo sie bald in gelben Krystallen erstarrt. (Ausbeute 4 g.) Die neue Verbindung krystallisiert leicht aus Alkohol oder Weingeist in schwefelgelben rhomboederähnlichen Krystallen. Sie schmilzt bei 182° C unter geringer Beisetzung. In Wasser ist sie nicht löslich, wohl aber in organischen Lösungsmitteln, besonders in Chloroform. In verdünnter Natronlauge ist sie nicht löslich, ebensowenig in verdünnter Salpetersäure in der Kälte; sie löst sich aber in konzentrierter Salpetersäure und in verdünnter beim Erwärmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben sie eine braunrote Färbung, die, wenn die Substanz rein ist, beim Erhitzen sofort, bei gewöhnlicher Temperatur nach einigem Stehen vollkommen verschwindet. Giesst man diese Lösung in Wasser, so scheidet sich kein Niederschlag ab. Diese Eigenschaft ist sehr charakteristisch und kann zur Unterscheidung dieser Substanz von den unten beschriebenen

benutzt werden. Die Substanz sublimiert beim Erhitzen teilweise unzersetzt. Sie lagert beim Überleiten von Chlorwasserstoffgas bei 0°C kein Chlorwasserstoff an. Ihre Zusammensetzung scheint die folgende zu sein



Die = SO-Gruppe nimmt hierin wahrscheinlich dieselbe Stellung ein, wie die = CH_2-Gruppe in der Formaldehydverbindung, dem Methylen- bis -dimethylhydroresorcin.

Die Analysen ergaben:

Berechnet: C_{16} H_{20} O_4 S (308)
C = 62·33 H = 6·49 S = 10·38

Gefunden:

% C	I	61,70	·2130 g Substanz gab ·4819 g CO_2 und ·1276 g H_2O.
% H		6,65	
% C	II	62,04	·1418 g Substanz gab ·3226 g CO_2 und ·0857 g H_2O.
% H		6,71	
% C	III	62,01	·1358 g Substanz gab ·3088 g CO_2 und ·0842 g H_2O.
% H		6,88	

Schwefelbestimmung ergab 10,46% S.
Molekulargewichtsbestimmungen ergaben 295·293.

2. Über die farblose Verbindung aus Thionylchlorid und (Dimethylhydroresorcin Schmelzpunkt 224° C.)

Die zum Auswaschen des Chloroforms, in dem sich das soeben beschriebene Thionyldimethylhydroresorcin befand,

benutzte Sodalösung wurde durch einen Luftstrom von Chloroform befreit. Sodann wurde beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure ein weisser Niederschlag ausgefällt. Dieser wurde abfiltriert (4,5 g). Die Substanz war im Wasser unlöslich und nur schwer im Alkohol, besonders in der Kälte, konnte aber daraus umkrystallisiert werden. Das beste Lösungsmittel zu diesem Zwecke war jedoch eine Mischung von drei Teilen Chloroform und einem Teile Alkohol. Aus beiden Lösungen krystallisiert die Substanz in weissen glänzenden Nadeln. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 224° C. Hierbei wird sie etwas dunkel. In Natriumcarbonat und Natriumhydroxyd ist sie leicht löslich. In alkoholischer Lösung färbt sie Lakmus rot, hat aber keinen Einfluss auf Methylorange. Mit Ferrichlorid giebt sie eine weinrote Färbung in alkoholischer Lösung. Mit konzentrierter Schwefelsäure färbt sie sich nicht, beim Erhitzen aber entsteht eine schwarz-violette Lösung.

Benutzte ich Thionylchlorid wie bei dem vorhergehenden Versuch in geringem Überschuss, so erhielt ich ein Gemenge von ungefähr gleichen Teilen des gelben und weissen Körpers. Ein grösserer Überschuss von Thionylchlorid ergab hingegen hauptsächlich den gelben Körper. Je mehr Chloroform zur Lösung angewandt wurde, desto reiner konnte dieser dargestellt werden.

Da der Körper saure Eigenschaften zeigte und Schwefel enthielt, glaubte ich annehmen zu können, er sei Thionyldimethylhydroresorcin und stünde zu dem obenerwähnten gelben Körper $C_{18} H_{20} O_4 S$ (S. P. 182) (siehe S. 29) in demselben Verhältnis wie die Säure zum Anhydrid. Eine beträchtliche Anzahl von Analysen jedoch ergab zwar von einander ziemlich abweichende Zahlen. Alle aber zeigten einen höheren Kohlenstoffgehalt als die angenommene Verbindung erwarten liess, und die gefundenen Zahlen eignen sich viel besser für $C_{16} H_{22} O_4 S$. Die Ergebnisse einiger Schwefelbestimmungen, einer Titration mit Natriummethylat und die anderen eben beschriebenen Eigenschaften bestätigen

die Richtigkeit der Annahme der letzten Formel. Ich füge die Resultate der Verbrennungen und einiger anderen Analysen bei.[1])

			entsprechend C	H
·2040 g Subst. gab	·4522 g CO_2 u.	·1384 g H_2O	60,45%	7,53%
·1780 „ „ „	·3982 „ „ „	·1180 „ „	61,02 „	7,36 „
·1904 „ „ „	·4198 „ „ „	·1261 „ „	60,13 „	7,35 „
·2605 „ „ „	·5886 „ „ „	·1764 „ „	61,53 „	7,52 „
·2059 „ „ „	·4622 „ „ „	·1409 „ „	61,20 „	7,60 „

·2258 g Substanz gab ·1717 g $BaSO_4$ entsprechend 10,41% S.

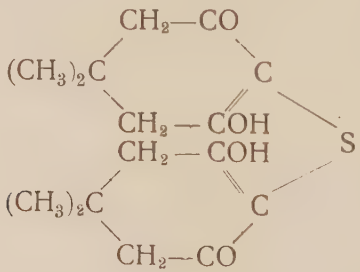
Berechnet für:

$C_{16}H_{22}O_4S$ (310) C = 61,93 H = 7,09 S = 10,32.

Molekulargewichtbestimmung 343.

Äquivalentgewichtbestimmung durch Titration mit CH_3ONa er gab die Zahlen 155, 159.

Mit Vorbehalt schreibe ich dieser Verbindung die Formel als Dimethylhydroresorcinsulfid zu:

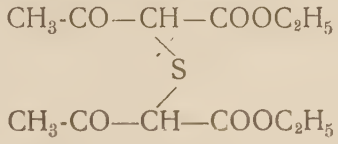


1) Herr stud. chem. E. Wolfers hat auch die folgenden Zahlen gefunden:

	C	H
I.	59,85	6.90
II.	60,51	6.89
III.	60,67	7,11

Ich spreche Ihnen an dieser Stelle meinen Dank aus.

Die Tatsache, dass Acetessigester bei der Einwirkung von Thionylchlorid ein entsprechendes Sulfid, Thiacetessigester,



bildet, unterstützt diese Annahme.

3. Einwirkung von Thionylchlorid auf die weisse Verbindung aus Thionylchlorid und Dimethylhydroresorcin. S. P. 224° C (vergl. S. 31).

Um die Beziehung zwischen den beiden Verbindungen, die ich durch Zusammenbringen von Thionylchlorid mit Dimethylhydroresorcin erhalten hatte, zu untersuchen, liess ich Thionylchlorid weiter auf den soeben erwähnten weissen Körper einwirken, in der Annahme, ich würde Thionyldimethylhydroresorcinanhydrid erhalten. Ich bekam jedoch einen neuen mit keinem der beiden anderen identischen Körper.

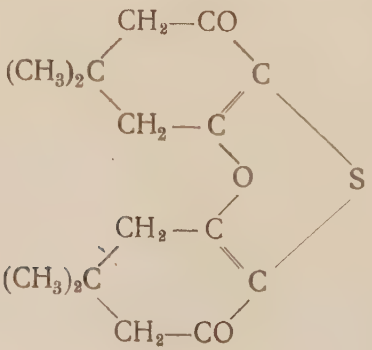
Eine Lösung des weissen Verbindungsprodukts (S. P. 224° C) in Chloroform wurde ungefähr zwei Stunden lang auf dem Wasserbade mit überschüssigem Thionylchlorid erhitzt. Hierbei färbte sich die Lösung dunkelgelb. Sie wurde abgekühlt, mit verdünnter Sodalösung ausgewaschen und das Chloroform weggedampft. Eine gelbe, feste Masse blieb zurück, die sich sehr leicht aus Alkohol umkrystallisieren liess. Die Krystalle bestanden aus goldgelben, meist kreuz- und sternförmigen Blättchen. Die Substanz giebt mit Ferrichlorid keine Färbung, schmilzt bei ungefähr 210° C unter Zersetzung und gibt eine lebhafte violette Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure, die beim Stehen allmählich beim Erhitzen schnell verschwindet. Diese Erscheinung ist sehr charakteristisch. Als ich eine farblos gewordene Schwefelsäurelösung in Wasser goss, schied sich ein weisser Niederschlag aus, der sich als die Ausgangs-

substanz Dimethylhydroresorcinsulfid erwies. Aus der Sodalösung, mit der ich die Chloroformlösung nach Einwirkung von Thionylchlorid ausgewaschen hatte, gewann ich ebenfalls eine beträchtliche Menge unverändertes Dimethylhydroresorcinsulfid zurück.

Denselben oben beschriebenen Körper erhielt ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylhydroresorcinsulfid. Etwas Sulfid wurde mit Essigsäureanhydrid drei Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es ging langsam in Lösung, die allmählich eine gelbliche Farbe annahm, und beim andauerndem Erhitzen immer dunkler wurde. Als die Flüssigkeit sich abgekühlt hatte, machte ich sie mit verdünnter Soda alkalisch. Eine gelbe klebrige Masse schied sich ab, die nach dem Auspressen auf einem Tonteller festwurde, sich leicht aus Alkohol umkrystallisieren liess und als die obenerwähnte Verbindung nachgewiesen wurde. Ich wiederholte den Versuch nunmehr mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, erhielt jedoch auch bei heftigem Kochen wieder dieselbe gelbe Substanz.

Aus den eben geführten Untersuchungen geht hervor, dass nicht Thionyldimethylhydroresorcin, sondern dass die bei 210° C schmelzende gelbe Substanz als Anhydrid des Dimethylhydroresorcinsulfids aufzufassen ist.

Die wahrscheinliche Formel für dies Anhydrid ist also



Diese Ergebnisse der Analysen bekräftigten diese Annahme, obschon der für Kohlenstoff gefundene Prozentgehalt etwas niedrig erscheint.

I. ·0928 g Substanz gaben ·2244 g CO_2 und ·0630 g H_2O.
II. ·1456 „ „ „ ·3483 „ „ „ ·0957 „ „

	Gefunden:		Berechnet:
% C	65,24	65,24	65,75
% H	7,46	7,30	6,84
% S	11,2		10,95

Molekulargewicht 321 ($C_{16}H_{20}O_3S = 292$).

4. *Verhalten des Thionylhydroresorcinanhydrids.*

a) Verhalten von Thionylchlorid gegen das Anhydrid des Thionyldimethylhydroresorcin.

Das Anhydrid des Thionyldimethylhydroresorcin bleibt bei der Behandlung mit überschüssigem Thionylchlorid unverändert.

0,25 g Thionyldimethylhydroresorcinanhydrid wurden mit überschüssigem Thionylchlorid in einer Lösung von Chloroform eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Es bildete sich eine gelbe Lösung, die nach dem Waschen mit Sodalösung und dem Wegdampfen des Chloroforms gelbe Krystalle zurückliess, die einmal umkrystallisiert bei 182° C schmolzen, mit konzentrierter Schwefelsäure sich braunrot färbten und in Soda unlöslich waren. Die zum Waschen benutzte Sodalösung wurde mit Äther ausgeschüttelt, der nach dem Verdunsten keinen merkbaren Rückstand lieferte. Ähnlich wie Thionylchlorid wirkte Essigsäureanhydrid. Ich erhielt keinen neuen Körper.

b) Spaltung des Anhydrids des Thionyldimethylhydroresorcins mittelst alkoholischer Kalilauge.

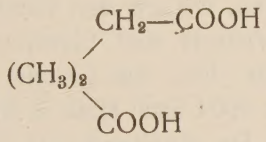
1,5 g umkrystallisiertes Anhydrid des Thionyldimethylhydroresorcins wurden mit alkoholischer Kalilauge sechs Stunden lang in einer Flasche mit Rückflusskühler erhitzt,

während ein Wasserstoffstrom darüber geleitet wurde. Eine dunkelbraune Lösung bildete sich. Nachdem ich diese hatte erkalten lassen, goss ich sie in ein weites Gefäss und liess den Alkohol verdunsten. Nun fügte ich Salzsäure hinzu. Die Lösung wurde zuerst heller und beim Ueberschuss von Säure bildete sich ein weisslicher Niederschlag. Dieser wurde abfiltriert. Er war schmutzig und ölig, konnte aber leicht umkrystallisiert werden und erwies sich als das Dimethylhydroresorcinsulfid. Es schmolz bei 224° C, gab eine rote Farbe mit Ferrichlorid, war löslich in Natriumcarbonat u. s. w. Das Filtrat wurde ausgeäthert und ein Öl beim Verdampfen des Äthers erhalten. Als ich dies im Exikkator stehen liess, wurde es teilweise fest, konnte aber nicht umkrystallisiert werden. Hierauf löste ich es in ein wenig Alkohol auf, fügte etwas Formaldehyd hinzu und nach einiger Zeit Wasser, wodurch sich ein weisser Niederschlag bildete (Methylen- bis -dimethylhydroresorcin SP 187—88). Man darf hieraus schliessen, dass Dimethylhydroresorcin ein Spaltungsprodukt des Anhydrids des Thionyldimethylhydroresorcins ist. Andere Spaltungsprodukte sind unzweifelhaft vorhanden, konnten aber noch nicht isoliert werden.

c) Oxidation von Thionyldimethylhydroresorcinanhydrid mittels Kaliumpermanganat.

Ungefähr ein halbes Gramm Thionyldimethylhydroresorcin wurde in einer grossen Porzellanschale in Wasser aufgeschlämmt und unter tropfenweisem Zugeben mit einer Lösung von Kaliumpergmanganat versetzt. Durch Zugabe von Natriumkarbonat wurde die Lösung stets alkoholisch erhalten. Die rote Farbe des Permanganats wich zuerst einer grünen Färbung und dann bildete sich ein hellbrauner Niederschlag von Mangandioxyd. Als Kaliumpermanganat in Überschuss hinzugefügt war und die rote Färbung bestehen blieb, wurde die Flüssigkeit kalt abfiltriert. Sie wurde alsdann mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Die Auszüge lieferten beim Verdampfen des Äthers wenig weissen Rück-

stand. Ich zog nun die Flüssigkeit mehrere mal mit Essigester aus und erhielt einen grösseren Rückstand. Dieser war sehr leicht in Wasser löslich und hieraus erklärt sich die Schwierigkeit der Gewinnung durch Ausschütteln. Sein Schmelzpunkt lag zwischen 110—120° C. Nachdem ich ihn zweimal aus Benzol umkrystallisiert hatte, schmolz er bei 136—37° C. Ferrichlorid färbte ihn nicht. Die Annahme liegt nahe, dass durch die Oxidation die Moleküle gespalten wurden, besonders da sich in der wässrigen Lösung eine beträchtliche Menge von Schwefelsäure befand, und dass der oben erwähnte, bei 36—37° C schmelzende Körper von sauren Eigenschaften höchstwahrscheinlich Dimethylbernsteinsäure ist.



Lebenslauf.

Ich Geoffrey Dodleston Hope bin am 23. November 1880 zu Thurstaston in der Grafschaft Cheshire, England, geboren. Ich bin Protestant.

Meine Ausbildung hat auf der „Birkenhead school“ zu Birkenhead begonnen, dann besuchte ich die alte Grammarschool zu Sedbergh Yorkshire, und von da ging ich nach Liverpool, um auf der Victoria Universität die Naturwissenschaften zu studieren, wo ich den Grad Bachelor of Science der Universitäten Victoria und Liverpool erhielt. Ich blieb noch sieben Monate dort, um Chemie weiter zu studieren und kam im Herbst 1904 nach Halle a. S., um bei den Herren Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Volhard und Prof. Dr. Vorländer zu arbeiten. Ich promovierte am 20. November 1906.

Während meiner Studienzeit in Halle habe ich die Vorlesungen und Praktika der folgenden Herren Professoren und Dozenten besucht:

Ebbinghaus, Erdmann, Hildebrand, Luedecke, Riehl, Uphues, Vaihinger, Volhard, Vorländer.

Allen diesen Herren spreche ich meinen Dank aus.